

10/690,527

7 ANSWER 13 OF 17 CAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN

AN 1987:587577 CAPLUS <<LOGINID::20070721>>

DN 107:187577

TI Thermal recording materials

IN Kurisu, Tokuo; Iiyama, Kyotaka

PA Ricoh Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

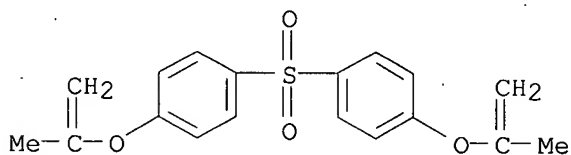
	PATENT NO.	KIND.	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 62056187	A	19870311	JP 1985-196623	19850905
PRAI	JP 1985-196623		19850905		
IT	110984-91-3				

RL: USES (Uses)

(leuco dye developer, thermal recording material containing)

RN 110984-91-3 CAPLUS

CN Benzene, 1,1'-sulfonylbis[4-[(1-methylethenyl)oxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)



102 . 7, 13

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-056187

(43)Date of publication of application : 11.03.1987

(51)Int.Cl.

B41M 5/18

(21)Application number : 60-196623

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 05.09.1985

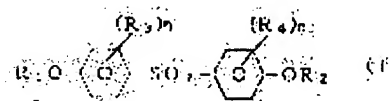
(72)Inventor : KURISU TOKUO  
IIYAMA KIYOTAKA

## (54) THERMAL RECORDING MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a highly reliable thermal recording material having high sensitivity and capable of keeping high-quality pictures for long periods by including at least one kind of specific compounds in a thermal color-forming layer containing a leuco dye and a developer as main components, formed on a supporter in the thermal recording material.

**CONSTITUTION:** In a thermal recording material having a thermal color-forming layer containing a leuco dye and a developer as main components on its supporter, at least one of the compounds of the formula (I) is added to the thermal color-forming layer. In the formula (I), R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each a substitution group with unsaturated double bond and R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are each H, halogen, or alkyl group, and also(n) is an integer of 0W3. Fading of recorded pictures with time by temperature and humidity can thus be lessened.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭62-56187

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)3月11日

B 41 M 5/18

1 0 1

7447-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 感熱記録材料

⑰ 特 願 昭60-196623

⑱ 出 願 昭60(1985)9月5日

⑲ 発 明 者 栗 栖 徳 夫 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑲ 発 明 者 飯 山 清 高 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
⑲ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明

## 明 細 書

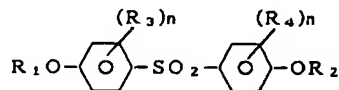
## 1. 発明の名称

感熱記録材料

## 2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上にロイコ染料と顔色剤とを主成分として含有する感熱発色層を設けた感熱記録材料において、更に、下記一般式(I)で表わされる化合物を、少なくとも1種含有させたことを特徴とする感熱記録材料。

一般式(I)



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は不飽和二重結合を有する置換基であり、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は水素原子、ハロゲン又はアルキル基をnは0~3の整数を表わす)

## 3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は感熱記録材料に関し、更に詳しくは、常温において無色又はやや淡色のロイコ染料と、該ロイコ染料と熱時反応して発色せしめる顔色剤

とを発色成分として含有する感熱発色層を支持体上に設けた感熱記録材料の改良に関する。

(従来技術)

感熱記録材料は一般に紙、合成紙、プラスチックフィルム等の支持体上に熱発色性組成物を主成分とする感熱発色層を設けたもので、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光、ストロボランプ等で加熱することにより発色画像が得られる。この種の記録材料は他の記録材料に比べて現像、定着等の煩雑な処理を施すことなく、比較的簡単な装置で短時間に記録が得られること、騒音の発生及び環境汚染が少ないこと、コストが安いことなどの利点により、図書、文書などの複写に用いられる他、電子計算機、ファクシミリ、券売機、ラベル、レコーダーなど多方面に亘る記録材料として広く利用されている。このような感熱記録材料に用いられる熱発色性組成物は一般の発色剤と、この発色剤を熱時発色せしめる顔色剤とからなり、発色剤としては例えばラクトン、ラクタム又はスピロピラン環を有する無色又は淡色のロイコ染料が、また、

顔色剤としては従来から有機酸、フェノール性物質が用いられている。この発色剤と顔色剤とを組合せた記録材料は、殊に得られる画像の色調が鮮明であり、かつ地肌の白色度が高く、しかも、画像の耐候性が優れているという利点を有し、広く利用されている。

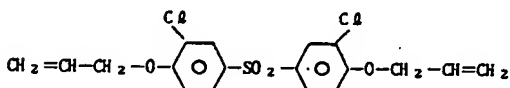
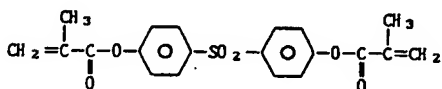
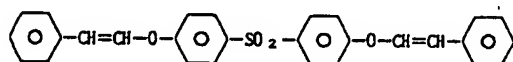
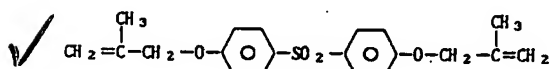
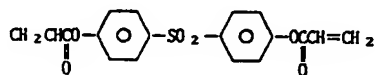
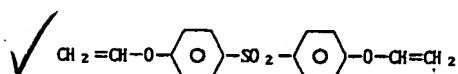
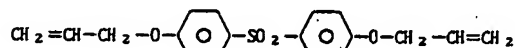
従来、ロイコ染料に対する顔色剤としては、ビスフェノールAやP-ヒドロキシ安息香酸エステル類等が用いられてきたが、これらのフェノール類は発色濃度は高いが発色画像の安定性に欠けるため自然放置で濃度が低下したり、高温、高湿時に濃度が低下するといった欠点を有する。

一方、特開昭59-145189や59-145190に記載されているように有機酸の金属塩も顔色剤として用いることが提案されているが、この物は安定性は良いものの、感度が劣るという欠点を有する。

#### 【目 的】

本発明は、従来技術の問題点を克服した、即ち、高感度でかつ、経時で画像劣化の少ない信頼性の向上した感熱記録材料を提供することを目的とする。

物の具体例としては例えば、以下の様な化合物が挙げられるが、これらのものに限定されるものではない。

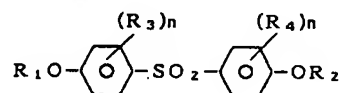


る。

#### 【構 成】

本発明によれば、支持体上にロイコ染料と顔色剤とを主成分として含有する感熱発色層を設けた感熱記録材料において、更に、下記一般式(1)で表わされる化合物を少なくとも1種含有させたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。

一般式(1)

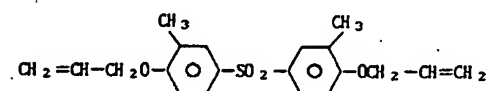


(R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は不飽和二重結合を有する置換基であり、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は水素原子、ハロゲン又はアルキル基をnは0~3の整数を表わす)

なお、不飽和二重結合を有する置換基(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>)とし

ては、 $-(\text{X})-\text{C}(\text{R}_5)=\text{CH}-\text{Y}$  (式中R<sub>5</sub>は水素原子又はアルキル基を、Xはアルキレン又はカルボニルを、Yは水素原子又はフェニル基を、nは0又は1を表わす)で示される基が好ましい。

本発明において、用いられる一般式(1)の化合



これらの化合物は、各々単独で用いられる他、2種以上が混合されて用いられてもよい。又使用量は染料1重量部に対し0.5~10重量部の範囲で用いるのが好ましい。

本発明において用いるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフタリド系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)。

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、

3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフوران、

3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフوران、

3-ジエチルアミノ-7-クロルフوران、

3-ジエチルアミノ-7-メチルフوران、

3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルوران、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフوران、

3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニルフوران、

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニルフوران、

2-(N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ)-6-ジエチルアミノフルوران、

ノビリロスピラン、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフエニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、

3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、

3-モルホリノ-7-(N-プロピルトリフルオロメチルアニリノ)フルوران、

3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルوران、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(N-ベンジルトリフルオロメチルアニリノ)フルوران、

3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフエニル)

2-(3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム)、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(n-トリクロロメチルアニリノ)フルوران、

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルوران、

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルوران、

3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニルフوران、

3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニルフوران、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニルフوران、

3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルوران、

ベンゾイルロイコメチレンブルー、

6'-クロル-8'-メトキシベンゾインドリノビリロスピラン、

6'-ブromo-3'-メトキシベンゾインドリ

メチルアミノフルوران、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルوران、

3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルوران、

3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルوران、

3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルوران、

3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルوران、

2-クロル-3-(N-メチルトリルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルوران、

3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7-α-ナフチルアミノ-4'-ブromoフルوران、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4',5'-ベンゾフルوران、

3,6-ジメトキシフルوران、

3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-フェニルフタリド、

3-ジ(1-エチル-2-メチルイルドール)-3-イル-フタリド、

3-ジエチルアミノ-6-フェニル-7-アザフルオラン、

3,3-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノ-フタリド、

2-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)メチル-5-ジメチルアミノ-ベンゾイックアシッド、

3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(p-ジベンジルアミノフェニル)フタリド、

3-(N-エチル-N-n-アミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等。

本発明において用いられる顔色剤としては、従来から公知のフェノール性物質や、無機・有機酸性物質及びその誘導体さらには金属錯体などがあげられる。その具体例を示すと、以下に示すようなフェノール性物質、有機又は無機酸性物質あるいはそれらのエステルや塩等が挙げられる。

没食子酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3,5-ジ

-tert-ブチルサリチル酸、3,5-ジ- $\alpha$ -メチルベンジルサリチル酸、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジプロモフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジクロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)、4,4'-sec-ブチリデンジフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-メチルフェノール)、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、3,5-キシレノール、チモール、メチル-4-ヒドロキシベンゾエート、4-ヒドロキシアセトフェノン、ノボラック型フェノール樹脂、2,2'-チオビス(4,6-ジクロロフェノール)、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノ、ピロガロール、

フロログリシン、フロログリシカルボン酸、4-tert-オクチルカテコール、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、p-ヒドロキシ安息香酸エチル、p-ヒドロキシ安息香酸プロピル、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、1,7-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタン、p-ヒドロキシ安息香酸-p-クロルベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-o-クロルベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-p-メチルベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-n-オクチル、安息香酸、サリチル酸亜鉛、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸亜鉛、4-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-クロロジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、2-ヒドロキシ-p-トルイル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛、3,5-ジ-tert-ブチルサリ

チル酸錫、酒石酸、シュウ酸、マレイン酸、クエン酸、コハク酸、ステアリン酸、4-ヒドロキシフタル酸、ホウ酸、チオ尿素誘導体、4-ヒドロキシチオフェノール誘導体等。

本発明においては、前記ロイコ染料及び顔色剤を支持体上に結合支持させるために、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができ、その具体例としては、例えば、以下のものを挙げる事ができる。

ポリビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の

水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等。

また、本発明においては、前記ロイコ染料及び顕色剤と共に、必要に応じ、更に、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、填料、界面活性剤、熱可融性物質(又は溶剤)等を併用することができる。この場合、填料としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができ、熱可融性物質としては、例えば、高級脂肪酸又はそのエステル、アミドもしくは金属塩の他、各種ワックス類、芳香族カルボン酸と

アミンとの縮合物、安息香酸フェニルエステル、高級直鎖グリコール、3,4-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジアルキル、高級ケトン、その他の熱可融性有機化合物等の50~200℃程度の融点を持つものが挙げられる。

本発明の感熱記録材料は、例えば、前記した各成分を含む感熱層形成用塗液を、紙、合成紙、プラスチックフィルムなどの適当な支持体上に塗布し、乾燥することによって製造され、各種の記録分野、殊に、高い画像安定性を必要とする高速記録用の感熱記録材料として利用される。

本発明の感熱記録材料は、種々の分野において利用されるが、殊に、前記した優れた発色画像安定性を利用し、感熱記録型ラベルシートや、感熱記録型磁気券紙として有利に利用することができる。感熱記録型ラベルシートの場合、支持体の一方の面に、前記したロイコ染料と顕色剤と金属化合物を含有する感熱発色層を設け、支持体の他方の面に、接着剤層を介して剥離台紙を設ければよく、磁気券紙の場合は、この剥離台紙に代えて、

強磁性体と結着剤とを主成分とする磁気記録層を設ければよい。

又、前記ロイコ染料、顕色剤を、それぞれ別個の支持体上に設けた感熱転写材料として使用することも可能である。

#### 【効 果】

本発明の感熱記録材料は、前記一般式(1)で示される化合物を少なくとも1種含有させたものであるから、従来の感熱記録材料に比較して、記録画像の経時による褪色及び温湿度による褪色が小さい。

#### 【実施例】

本発明を次に実施例により更に詳細に説明する。なお、以下の部及び%はいずれも重量基準である。

#### 実施例 1

##### 〔A 液〕

3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニソフルオラン	10部
ヒドロキシエチルセルロースの10%水溶液	10部
水	80部

##### 〔B 液〕

P-ヒドロキシ安息香酸ベンジル	10部
10%ポリビニルアルコール水溶液	20部
炭酸カルシウム	20部
水	40部
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	10部

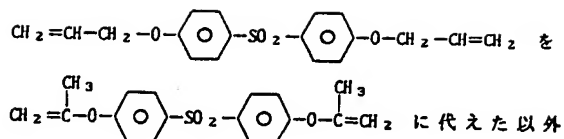
上記組成からなる混合物をそれぞれサンドグラインダーで2~4時間粉碎分散して、A液、B液を調製した。

次に、A液、B液の重量比が1:3となるよう混合攪拌して感熱発色層塗布液を調製し、52g/m<sup>2</sup>(坪量)の市販上質紙に乾燥後塗布量が6.5g/m<sup>2</sup>になるようにラボコーティングロッドで塗布乾燥した。この塗布紙を平滑度が700~1200秒になるようにキャレンダーがけして本発明の感熱記録材料を作成した。

##### 実施例 2

実施例1におけるB液の





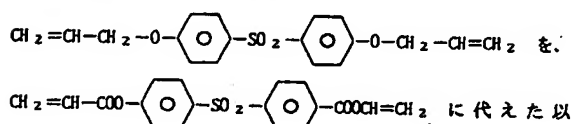
は実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を得た。

#### 実施例 3

実施例1におけるB液のP-ヒドロキシ安息香酸ベンジルを1,7-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタンに代えた以外は実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を得た。

#### 実施例 4

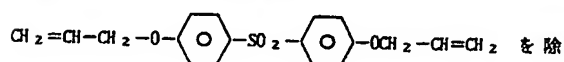
実施例1において(B液)の、



外は同様にして本発明の感熱記録材料を得た。

#### 比較例 1

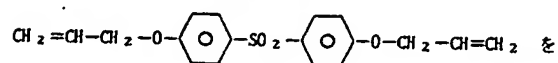
実施例1において(B液)の



を除いた他は実施例1と同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

比較例 2

実施例3において(B液)の



を除いた他は実施例3と同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

以上の感熱記録材料について画像濃度、地肌濃度及び耐湿熱保存性について試験を行った。その結果を表-1に示した。

#### ① 画像濃度

松下電子部品調整、薄膜ヘッドを有する印字実験装置にてヘッド電力0.45W/ドット、1ライン記録時間20ms/ドット、走査線密度8×3.85ドット/mmの条件でパルス巾2.2msで印字し、その印字濃度をマクベス濃度計RD-514(フィルターwatten-106)で測定した。

#### ② 耐湿熱保存性

①のラストで印字したサンプルを40℃90%RH以

表-1

	試 験 前		40℃, 90%, 24時間後	
	画像濃度	地肌濃度	画像濃度	地肌濃度
実施例1	1.36	0.08	1.32	0.09
" 2	1.35	0.08	1.33	0.09
" 3	1.38	0.08	1.33	0.09
" 4	1.36	0.08	1.34	0.09
比較例1	1.36	0.08	1.12	0.09
2	1.38	0.08	1.13	0.09

表-1の結果から明らかなように、本発明の感熱記録材料は従来のものに比べ、画像の安定性が優れている。

特許出願人 株式会社 リ コ  
代理人 弁 理 士 池 浦 敏 明